

---

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

**Accession Nbr :**

1979-22490B [12]

**Title :**

Fixed bed shell and tube heat exchanger reactor - for catalytic vapour phase oxidn. of hydrocarbon cpds., e.g. in phthalic anhydride mfr.

**Derwent Classes :**

A41 E13 E14 J04 Q78

**Patent Assignee :**

(JAPC ) NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

**Inventor(s) :**

SATO T; TAKADA M; UHARA H


**Nbr of Patents :**


9


**Nbr of Countries :**


5


**Patent Number :**


 GB2001257 A 19790131 DW1979-12 \*

 JP54021966 A 19790219 DW1979-13


 FR2397381 A 19790316 DW1979-16

 DE2830765 A 19800131 DW1980-06

 US4203906 A 19800520 DW1980-22

 US4256783 A 19810317 DW1981-14

 GB2001257 B 19820428 DW1982-17

 JP85029290 B 19850710 DW1985-31

 DE2830765 C 19920625 DW1992-26 B01J-008/06 10p

**Priority Details :**

1977JP-0086010 19770720; 1977JP-0083036 19770713; 1977JP-0083609 19770714

**IPC s :**

B01J-008/06 B01J-001/00 C07B-003/00 C07B-033/00 C07B-041/00 C07C-051/32  
C07C-057/04 C07D-307/89 F28D-007/00 F28F-009/00

**Abstract :**

GB2001257 A

Fixed-bed shell and tube heat exchange reactor for exothermic catalytic vapour

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

phase oxidn. comprises a bundle of reaction tubes filled with an oxidising catalyst and located in a shell. The tubes extend through apertures in a perforated shield plate which divides the shell into two heat transfer medium feed zones.

The tubes do not make direct contact with the shield plate and the outer surface of each tube is spaced from the inner surface of its associated aperture by a distance of 0.2-5mm.

Used for oxidn. of hydrocarbons, esp. naphthaline or o-xylene to phthalic anhydride and ammonoxidation of aromatic hydrocarbons into aromatic nitriles. Heat distortion of the shield plate and tubes is prevented because the tubes and shield plate do not contact one another. The design of the reactor permits the temp. difference between the two heat transfer zones to be maintained at 0.100 degrees C.

**DE Equiv. Abstract :**

DE2830765 C

An exothermal, catalytic, vapour phase oxidation process uses A) as known a reactor comprising a bundle of tubes filled with an oxidation catalyst, arranged inside a mantle subdivided into 2 chambers for a cooling medium and with the openings of the tubes passing through at least 1 perforated separation plate with B) a distance of 0.2-5, pref 0.3-1 mm being provided between the outer surface of the tubes and the inner edge of the openings in the separation plate.

Annular ribs are pref. fixed to the tubes close to the separation plate with the slit between the outer surface of the tubes and the inner edge of the openings being overlapped by the ribs, 100 to several 1,000 tubes are used. The temp. of the cooling medium in both chambers is controlled between 0-100, esp. 0-80 deg. C.

ADVANTAGE - An improved reactor compared with known ones allowing optimum reaction conditions to be maintained and reducing formation of hot spots.

**Manual Codes :**

CPI: A01-E05 A01-E11 E06-A02 E10-A15D J04-E02 N06-D

**Update Basic :**

1979-12

**Update Equivalentents :**

1979-13; 1979-16; 1980-06; 1980-22; 1981-14; 1982-17; 1985-31; 1992-26

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 28 30 765 C 2

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 01 J 8/06**  
C 07 B 33/00  
C 07 B 41/00

⑳ Aktenzeichen: P 28 30 765.5-41  
㉑ Anmeldetag: 13. 7. 78  
㉒ Offenlegungstag: 31. 1. 80  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 25. 6. 92

DE 28 30 765 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:  
Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., Osaka, JP

㉕ Vertreter:  
Frühbuss, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8032  
Gräfelfing

㉖ Erfinder:  
Takada, Masahiro; Uhara, Hiroyuki, Tatsuno, Hyogo,  
JP; Sato, Takahisa, Mimeji, Hyogo, JP

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 22 01 528  
DE-OS 16 01 162  
US 31 47 084

㉘ Reaktor zur katalytischen Dampfphasenoxidation sowie ein entsprechendes Verfahren

DE 28 30 765 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Reaktor zur katalytischen Dampfphasenoxidation sowie auf ein entsprechendes Verfahren. Sie bezieht sich insbesondere auf einen Reaktor zur katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase unter Einsatz eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors mit Röhrensystem.

Die Erfindung bezieht sich im einzelnen auf einen Wärmeaustauschreaktor mit Röhrensystem, der einen in ihn eingesetzten Katalysator bei optimalen Reaktionsbedingungen halten und die Erzeugung von Heißpunkten (anomale örtliche Überhitzungen in den Katalysatorschichten) bei der exothermen katalytischen Dampfphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen einschränken kann, die Erfindung betrifft außerdem die Verfahrensart in Verbindung mit diesem Reaktor.

Katalytische Dampfphasenoxidationen verlaufen im allgemeinen stark exotherm. Daher ist es sehr wichtig, die Reaktionstemperatur in einem gewissen Bereich zu steuern und die Bildung von Heißpunkten in den Reaktionszonen herabzusetzen, was den Fachleuten große Mühe macht. Es ist nicht möglich, eine zufriedenstellende Steuerung der katalytischen Reaktionstemperatur an den Katalysatoren einzig und allein durch den gleichmäßigen Umlauf des Wärmeableitungsmediums in einem Reaktor zu erzielen; Heißpunkte treten daher häufig auf und führen an bestimmten Stellen des Reaktors zu einer übermäßigen Oxidation, vor allem dann, wenn die Oxidationsreaktion in Stufen erfolgen muß, um die Ausgangsmaterialien in die Endprodukte umzuwandeln, wie etwa bei der Oxidation von Naphthalin oder o-Xylol zu Phthalsäure-Anhydrid, bei der Oxidation von Benzol, Butylen oder Butadien zu Maleinsäureanhydrid, bei der Oxidation von Propylen zu Acrolein oder Acrylsäure, bei der Oxidation von Äthylen zu Äthylenoxid, bei der Ammoxidation von Propylen zu Acrylnitril, bei der Ammoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol und Xylol in aromatische Nitrile wie Benzonnitril, Phthalonnitril und ähnliches. Als Folge verstärkt sich die unerwünschte Verbrennungsreaktion, während die Ausbeute an erwünschten Produkten abnimmt. Außerdem nimmt aufgrund der Tatsache, daß die Katalysatoren durch das Vorhandensein von Heißpunkten stets örtlich hohen Temperaturen ausgesetzt sind, ihre Lebensdauer in dem betreffenden Abschnitt frühzeitig ab, was Nachteile mit sich bringt.

Verschiedene Gegenmaßnahmen wurden zur Überwindung der genannten Nachteile bei der Dampfphasenoxidation ergriffen. Eine der bekanntesten Methoden besteht in der Verkleinerung des Durchmessers der katalysatorgefüllten Röhre, um so die Wärmeableitung je Volumeneinheit des Katalysators zu erhöhen. Diese Methode hat jedoch Mängel, weil die Anzahl katalysatorgefüllter Röhren höher wird und die Fertigungskosten des Reaktors steigen. Außerdem dauert das Füllen und Entleeren des Katalysators lange.

Nach anderen, bisher vorgeschlagenen, besseren Methoden, wird die Katalysatorschicht durch eine träge Substanz verdünnt, oder — wie im veröffentlichten und ungeprüften japanischen Patentantrag 85 485/1973 offengelegt — die Bildung von Heißpunkten durch einen geschlossenen Hohlraum enthaltenden zylindrischen Körper verringert, der in die Mitte in den Querschnitt einer katalysatorgefüllten Röhre eingeführt wird, und zwar ganz oder teilweise in Axialrichtung der Röhre, wodurch ein Raum entsteht, wo sich kein Katalysator befindet und kein Reaktionsgemisch durchgelassen wird. Diese Methode ist jedoch insofern unzulänglich, als die Kosten zwangsläufig um den Preis des im wesentlichen trägen Materials steigen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Rückgewinnung brauchbarer Metallbestandteile aus dem Katalysator, nachdem er verbraucht ist und aus dem Reaktor entfernt wird, sehr mühsam ist und den Wirkungsgrad der Rückgewinnung schmälert.

Nach einem weiteren, wirksamen Verfahren wird der Temperaturanstieg der Heißpunkte unterdrückt, indem man die Aktivität des Katalysators vom Eintritt bis zum Austritt aus der Reaktionsröhre allmählich steigert. Dieses Verfahren erfordert jedoch mindestens zwei Katalysatorarten unterschiedlicher Aktivität, und es können keine optimalen Reaktionstemperaturen für die jeweiligen, den einzelnen Schichten aufgegebenen Katalysatoren gewählt werden. Wenn diese Katalysatoren unterschiedliche Grade der Altersveränderung in ihrer katalytischen Aktivität aufweisen, wird die Steuerung und das Beibehalten der optimalen Reaktionstemperaturen weiterhin erschwert und führt zwangsläufig zu einer geringeren Gesamtausbeute dieser angestrebten Produkte.

Ein weiteres Verfahren wird in der US-PS 31 47 084 und in der DE-OS 25 13 405 vorgestelt, wonach der Mantel eines Wärmeaustauschreaktors mit Röhrensystem vollständig durch eine Abschirmplatte in zwei Aufgabebereichen für Wärmeableitungsmedium unterteilt ist und die Reaktion abläuft, während das Wärmeableitungsmedium mit unterschiedlichen Temperaturen in jeder der beiden Zonen umläuft. Bei diesem Verfahren ist es jedoch sehr schwierig, bis zu mehreren tausend Reaktionsröhren durch eine perforierte Platte zu führen, wie sie als Abschirmplatte im Reaktor verwendet wird; außerdem tritt an denjenigen Abschnitten zwischen der perforierten Platte und den Reaktionsröhren, die von der Wärmeausdehnung der Röhren betroffen werden, infolge des Pulsierens des Wärmeableitungsmediums Abrieb auf, der zu Korrosion und Zerstörung führt, wenn die Reaktionsröhren und die perforierte Platte nicht aneinandergeschweißt sind oder der Durchmesser der Reaktionsröhren nicht erweitert wurde. Mit der genannten Fertigung sind jedoch mühsame Arbeiten verbunden, etwa genaue Perforierung, Schweißung und Durchmessererweiterung an mehreren tausend Abschnitten.

Daher ist es Aufgabe dieser Erfindung, einen verbesserten Reaktor zur katalytischen Dampfphasenoxidation und ein entsprechendes Verfahren bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung ist die Bereitstellung eines Reaktors zur katalytischen Dampfphasenoxidation, wobei der Katalysator unter optimalen Reaktionsbedingungen gehalten werden kann und die Bildung von Heißpunkten gesenkt wird.

Mithin bezieht sich die Erfindung auf eine Vorrichtung zur Durchführung von exothermen Dampfphasenoxidationen gemäß dem Oberbegriff des Hauptanspruchs, wobei die vorstehend erwähnten Aufgaben erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale dieses Anspruchs gelöst werden.

Zur Erzielung einer hohen Ausbeute wurde bereits ein verbesserter Reaktor für unterschiedliche Reaktionstemperaturen entsprechend den Reaktionsstufen offenbart (veröffentlichte ungeprüfte japanische Patentanmeldung 80 473/1973). Indessen geschieht die Temperaturkontrolle gemäß dieser Anmeldung dergestalt, daß die

Reaktion langsam durch die Anordnung eines Steuerelements im Umlaufsystem des Wärmeableitungsmediums abläuft; es ist somit schwierig, fast abgeschirmte Reaktionszonen zu schaffen, wie es bei vorliegender Erfindung der Fall ist. Beim vorgenannten Verfahren wird vielmehr die Schaffung von Reaktionszonen vorgeschlagen, in denen die Wärmeableitungsmedien vollständig voneinander getrennt sind, um auf diese Weise gegeneinander abgeschirmte Reaktionstemperaturzonen zu schaffen. Es dürfte somit klar sein, daß die vorliegende Erfindung einen einfachen und wirtschaftlichen Reaktor neuartiger Bauart betrifft. 5

Der erfindungsgemäße Reaktor hat den Vorzug, daß seine Bauart einfach ist, was die Fertigung vereinfacht und die Fertigungskosten senkt. Außerdem besteht ein im weiteren beschriebenes Merkmal darin, daß keine wesentliche Wärmeverformung auftritt. Der Einsatz dieses Reaktors zur katalytischen Dampfphasenoxidation ermöglicht die Steuerung der Temperatur des Wärmeableitungsmediums im Bereich der Katalysatorschicht, wo die Wärmeentwicklung am stärksten ist, auf ein niedrigeres Niveau als die Temperatur des Wärmeableitungsmediums in anderen Bereichen, wodurch die Wärmeabgabe an den Heißpunkten verringert wird. Hierdurch kann die Umwandlungsleistung des in der nachfolgenden Zone zu oxidierenden Einsatzgases im wesentlichen auf 100% gesteigert werden, was die optimale Ausnutzung des Katalysators erlaubt. Vor allem reduziert der Einsatz des Reaktors nach der Erfindung für die katalytische Dampfphasenoxidation mit in Sequenzen ablaufender Reaktion jede nutzlose Verbrennung, die durch Überoxidation an den Heißpunkten hervorgerufen wird, und garantiert somit höhere Ausbeute an erwünschten Produkten bei gleichzeitiger Steigerung der Konzentration des Ausgangsmaterials im Vergleich zur herkömmlichen katalytischen Dampfphasenreaktion. Die Reaktion, bei der es für jede Reaktionsstufe verschiedene Katalysatoren und Reaktionstemperaturen gibt und bei der folglich bisher zwei oder mehr Reaktoren erforderlich waren, kann infolgedessen in einem einzigen Reaktor durchgeführt werden. Die Erfindung hat außerdem den Vorteil, daß die Lebensdauer des Katalysators in erstaunlichem Maße verlängert wird. 10 15 20

Diese Vorteile weist der bekannte Reaktor (US-PS 31 47 084) nicht auf, da bei dem dort beschriebenen Reaktor die Rohre rundum schlüssig durch die Öffnungen der Abschirmplatte geschoben sind, so daß unvermeidlich als Folge der Wärmeausdehnungen erhebliche Korrosionen an den Rohren auftreten. Darüber hinaus vermeidet das Durchsickern nur geringer Mengen an Austauschmedium von einer Temperaturzone in die andere keineswegs die erheblichen Spannungen, die im Bereich der Öffnungen aufgrund der Temperaturdifferenzen, die zwischen den Temperaturzonen auftreten. Durch das Hindurchtreten etwas größerer Mengen an Wärmeaustauschmedium werden demgegenüber diese Spannungen weitgehend vermieden, ohne daß der erfolgreiche Ablauf der in den Zonen temperaturgesteuerten Reaktionen beeinträchtigt wird. 25 30

Die Erfindung sei an Hand der Zeichnungen näher erläutert. Darin ist

Abb. 1 der Längsschnitt durch einen Reaktor zur Durchführung der Reaktion nach der Erfindung;

Abb. 2 der Querschnitt eines Details entlang der Geraden II-II von Abb. 1;

Abb. 3 der Querschnitt eines Teils des Montageabschnitts der Abschirmplatte in einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung; 35

Abb. 4 der Querschnitt eines Teils des Montageabschnitts der Abschirmplatte in einer dritten Ausführungsform der Erfindung; und

Abb. 5 der Querschnitt eines Teils des Montageabschnitts der Abschirmplatte in einer vierten Ausführungsform der Erfindung. 40

Abb. 1 zeigt das Beispiel eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors (1) mit Mantel und Röhren, dessen Mantel (2) in seinem Innern zahlreiche (z. B. mehrere 100 bis mehrere 1000 oder mehr) Reaktionsröhren enthält, deren Durchmesser etwa 5—50 mm beträgt und die parallel zur Achse des Mantels (2) montiert sind. Jede Reaktionsröhre (3) ist mit ihrem oberen und unteren Ende jeweils an eine Öffnung in den Röhrenplatten (4) bzw. (5) montiert und hieran mit Hilfe der Durchmesserausdehnung und Schweißung befestigt. Am unteren Abschnitt der Reaktionsröhren sind ein Maschendrahtsieb (6) zum Schutz vor dem Herabfallen des Katalysators sowie eine perforierte Platte (7) durch Schweißen oder ähnliches an den Mantel (2) befestigt. Der Mantel (2) ist oben und unten mit einer oberen Kappe (8) bzw. unteren Kappe (9) versehen, die durch Schweißen oder ähnliches befestigt sind. Das Innere des Mantels (2) ist in mindestens zwei Zonen (A und B) für das Wärmeableitungsmedium unterteilt, und zwar durch die Montage mindestens einer perforierten Platte (10) in der gewünschten Position; durch die Öffnungen (11) der Platte werden die Reaktionsröhren (3) hindurchgeführt. Wie in Abb. 1 und 2 gezeigt wird, berührt die perforierte Abschirmplatte (10) die durch sie hindurchführenden Reaktionsröhren (3) nicht direkt. Die Außenfläche der Reaktionsröhre (3) und die Innenkante der Öffnungen (11) haben einen Abstand von 0,2 bis 5 mm voneinander. Das Vorhandensein dieses Abstands ist wichtig. Werden die Reaktionsröhren (3) und die Abschirmplatte (10) nämlich geschlossen oder ohne dazwischenliegende Lücke angeordnet, kommen die Reaktionsröhren (3) und die Abschirmplatte (10) in einen unerwünschten Kontakt miteinander, so daß es zu Abriebserscheinungen kommt, hervorgerufen durch die Wärmeverformung der Reaktionsröhren (3) oder der Abschirmplatte (10) infolge des Temperaturunterschieds zwischen den Zonen A und B oder aber durch häufige Erwärmung oder Abkühlung im Reaktor. Auf der anderen Seite aber erschweren zu breite Lücken die Temperatursteuerung, da die Mängel des sich zwischen den Zonen A und B bewegenden Wärmeableitungsmediums zunimmt. Nach unseren Erfahrungen ist ein Abstand zwischen der Außenfläche der Reaktionsröhre (3) und der Innenkante der Öffnungen (11) in Abschirmplatte (10) zwischen 0,2 und 5 mm erforderlich, bevorzugt jedoch 0,3—1 mm, wodurch eine zufriedenstellende Temperatursteuerung ohne nennenswerte Übergänge des Wärmeableitungsmediums zwischen den Zonen A und B möglich ist. 45 50 55 60

Das Wärmeableitungsmedium für den Wärmeaustausch wird an die Außenseite (12) des Reaktionsröhrenbündels (Mantelseite) im Reaktor (1) herangeführt, um die Reaktionstemperatur in den Reaktionsröhren konstant zu halten; das Medium für den Wärmeaustausch wird über eine Spiralpumpe oder Axialstrompumpe (13) und (14) von den Eintrittsöffnungen (15 und 16) sowie durch die ringförmigen Zuleitungen (17 und 18) in die Zone A bzw. B eingeführt. Danach wird es durch die Ringleitungen (19 und 20) sowie über die Austrittsöffnungen (21 bzw. 22) 65

entleert und den Wärmeaustauschern (oder Erwärmungseinrichtungen) (25 und 26) zur Kühlung (oder Erwärmung) zugeführt und danach wieder im Umlauf gebracht.

Das Umlaufverfahren des Wärmeableitungsmediums ist in keiner Weise auf die vorgenannte Art beschränkt. Falls der Temperaturunterschied zwischen den Zonen A und B sehr groß ist, kann die Beibehaltung und Steuerung der Reaktionstemperatur erleichtert werden, indem man die seitlichen Strömungsrichtungen des Wärmeableitungsmediums an der Abschirmplatte (10) einander angleicht, und zwar durch Einleitung des Wärmeableitungsmediums durch Austritt (22) in die Zone B, wogegen das Wärmeableitungsmedium von Eintritt (15) in die Zone A geleitet wird. Es ist auch möglich, einen Strömungssteuermechanismus in jedem der Umlaufsysteme vorzusehen und somit die Temperatursteuerung in jeder Temperaturzone zu erleichtern; dabei kann eine der Kühleinrichtungen (oder Erwärmungseinrichtungen) (25 und 26) eingespart werden, wenn vorher bekannt ist, ob der Ablauf in den Zonen A bzw. B exotherm (oder endotherm) ist, wenn die sich zwischen den Zonen A und B bewegende Menge Wärmeableitungsmedium sowie die Umlaufmenge Wärmeableitungsmedium durch die Umlaufsysteme der Pumpen (13 und 14) vorher bekannt sind.

Man kann mehr als eine Abschirmplatte (10) einsetzen, falls eine strengere Temperaturkontrolle für die Zonen A und B erforderlich ist. Hat der Reaktor einen großen Durchmesser und somit viele Reaktionsröhren, wird empfohlen, die Strömungsrichtung des Wärmeableitungsmediums durch Prallplatten (27) zu ändern und damit den Wirkungsgrad des Wärmeaustauschs zu steigern.

Es wird mindestens eine Katalysatorart in Granulatform — etwa als Kügelchen, Pellets oder unregelmäßig — in die Reaktionsröhre (3) gegeben und das Einsatzgas dem Reaktor (1) durch die Leitung (28) zugeführt; das Gas kommt mit dem Katalysator in der Reaktionsröhre (3) in Berührung und veranlaßt die Oxidationsreaktion. Zwischen der Reaktionswärme, die sich während der Reaktion gebildet hat, und dem Wärmeableitungsmedium findet ein Austausch statt, wodurch die Katalysatorschicht auf einer vorherbestimmten Temperatur gehalten wird. Das Reaktionsgemisch mit den gewünschten Produkten wird durch die Leitung (29) dem Sammler, der Rückgewinnung und den Reinigungsstufen zugeführt. Bei den vorgenannten Reaktionsstufen kann das Ausgangsmaterial von der anderen Seite durch Leitung (29) aufgegeben, durch die Reaktionsröhre (3) und anschließend durch die Leitung (28) abgegeben werden.

Abb. 3 zeigt eine weitere Ausführungsart der Erfindung, und zwar als Senkrechtschnitt durch einen Teil der Abschirmplatte (30), wobei durch die an die Reaktionsröhren (33) befestigten ringförmigen Rippen (34) kein nennenswerter Übergang des Wärmeableitungsmediums zwischen den Zonen A und B stattfindet. Sie ist so konstruiert, daß das Wärmeableitungsmedium übertreten kann, indem man den Abstand zwischen der Außenwand der Reaktionsröhre (33) und der Innenkante der Öffnungen (31) in der Abschirmplatte (30) auf 0,2–5 mm hält. Das Vorhandensein dieses Abstands ist wichtig, und falls Reaktionsröhre (33) und Abschirmplatte (30) zu stark gegeneinander abgeschlossen oder aneinander befestigt sind, geraten beide Teile in einen unerwünschten Kontakt miteinander, und es tritt Abrieb auf, wenn der Temperaturunterschied zwischen den Zonen A und B groß ist oder häufig eine Erwärmung oder Abkühlung im Reaktor stattfindet. Außerdem ist die Herstellung des Reaktors mühsam. Auf der anderen Seite ist es unnötig und nachteilig, einen übermäßig breiten Spalt vorzusehen. Da der Abstand zwischen zwei benachbarten Reaktionsröhren im gewöhnlichen Röhrensystemreaktor auf 6–30 mm festgesetzt ist, wird der Abstand zwischen Abschirmplatte und Reaktionsröhre dadurch zwangsläufig eingeschränkt.

Die Rippe ist dergestalt an die Reaktionsröhre befestigt, daß sie den genannten Abstand überdeckt, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Der Abstand zwischen Rippe und Abschirmplatte ist auf 0,2 bis 5 mm festgesetzt, bevorzugt jedoch 0,3 bis 1 mm, wodurch kein nennenswerter Übergang des Wärmeableitungsmediums zwischen den Zonen A und B stattfindet und die Temperatur für jede der beiden Reaktionstemperaturzonen zufriedenstellend gesteuert werden kann.

Die Rippe kann parallel zur Abschirmplatte oder aber so an die Reaktionsröhre (43) befestigt werden, daß das obere Ende der Rippe (44) nach Abb. 4 näher an der Abschirmplatte liegt. Die Rippe (44) kann entweder über oder unter der Abschirmplatte (40) befestigt werden, oder die Rippen (54) können, wie in Abb. 5 gezeigt, so an die Reaktionsröhre (53) befestigt werden, daß sie alternativ über bzw. unter der Abschirmplatte (50) angeordnet sind. Der vorgenannte Abstand von 0,2 bis 5 mm, bevorzugt jedoch 0,3 bis 1 mm, wird bis zu einem gewissen Grad durch die Art des eingesetzten Wärmeableitungsmediums beeinflusst.

Wird ein stark viskoses Medium, z. B. Schmelzsatz (in der Hauptsache aus einem Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumnitrit bestehend) verwendet, ist die Reaktionstemperatur hoch, und die Menge an durch den Spalt übertretenden Wärmeableitungsmediums kann gering sein, auch wenn der Abstand verhältnismäßig breit ist. Bei der Verwendung anderer Wärmeableitungsmedien, etwa Phenyläther und Polyphenyl, wird dagegen empfohlen, den Abstand ein wenig enger zu wählen, und zwar auch für eine Reaktionstemperatur, die niedriger ist als bei Verwendung von Schmelzsätzen.

Nach dieser Erfindung können außer dem vorgenannten Medium auch heißes Öl, Naphthalin-Derivate, Quecksilber und ähnliches verwendet werden.

Obwohl das Verfahren nach dieser Erfindung auf jede exotherme, katalytische Dampfphasenoxidation angewandt werden kann, eignet es sich dennoch vor allem für die katalytische Dampfphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, einschließlich verschiedener Herstellungsverfahren wie: Oxidation von Naphthalin oder o-Xylol in Phthalsäureanhydrid, Oxidation von Benzol, Butylen oder Butadien in Maleinsäureanhydrid, Oxidation von Propylen in Acrolein oder Acrylsäure oder Oxidation von Äthylen in Äthylenoxid, Ammoxidation von Propylen in Acrylnitril, Oxidation von Isobutylen in Methacrolein oder Methacrylsäure, Ammoxidation von Isobutylen in Methacrylnitril, Ammoxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol in aromatische Nitrile wie Benzonitril und Phthalonitril, Oxidation von Naphthalin in Naphthochinon und Oxidation von Anthrazen in Anthrachinon. Bei diesen Reaktionen werden die Kohlenwasserstoffe und der Molekulsauerstoff — falls erforderlich, neben einem Träggas — dem Reaktor zugeführt und in das gewünschte Produkt oxidiert.



Die katalytische Dampfphasenoxidation läßt sich somit außerordentlich leicht mit dem nach dieser Erfindung spezifizierten Reaktor durchführen. Wie bereits erwähnt, stellen wir aufgrund unserer Erfahrungen fest, daß der nach dieser Erfindung definierte Reaktor sich nicht nur bestens zur Durchführung der Oxidation in Sequenzen eignet, sondern daß ein bis maximal 100°C betragender Temperaturunterschied zwischen dem Wärmeableitungsmedium in jeder einzelnen Zone eingestellt werden kann. Der Temperaturunterschied zwischen dem Wärmeableitungsmedium in den einzelnen Zonen beträgt also zwischen 0–100°C, bevorzugt aber 0–80°C. Was die Notwendigkeit des vorgenannten Temperaturunterschieds von 0°C anbelangt, so gibt es den Fall, daß zwei oder mehr nacheinander ablaufende Reaktionen, deren Reaktionswärme jeweils sehr unterschiedlich ist, sehr gut bei fast identischer Temperatur ablaufen können, indem man lediglich die Durchflußleistungen der Wärmeableitungsmedien in jeder einzelnen Zone des Reaktors nach dieser Erfindung steuert. Dies bedeutet ferner, daß zu Beginn der Reaktion — selbst dann, wenn mehrere zig Grad Celsius Temperaturunterschied erforderlich sind — die Aktivität des Katalysators sich im Laufe der Zeit allmählich verändert und der Temperaturunterschied zwischen den beiden Zonen abnimmt, bis daß es schließlich manchmal zu einer Umkehrung kommt.

Bei der Erzeugung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol oder Naphthalin z. B., wo zwei Reaktionstemperaturzonen A und B angewendet werden, wird eine Temperatur zwischen 300 und 400°C in der ersten Stufe und eine Temperatur zwischen 350 und 450°C in der nachfolgenden Stufe angewandt, so daß der Temperaturunterschied zwischen 30 und 60°C gehalten werden muß, sofern ein Katalysator der gleichen Zusammensetzung verwendet wird. Dieser Forderung kann leicht entsprochen werden. Bei der Oxidation von Benzol, Butylen oder Butadien in Maleinsäureanhydrid beträgt — bei zwei Reaktionstemperaturzonen A und B — die Temperatur der ersten Stufe 320–400°C und diejenige der nachfolgenden Stufe 350–450°C; der Temperaturunterschied muß zwischen 20 und 50°C gehalten werden. Auch dieser Forderung kann ohne weiteres entsprochen werden.

Zufriedenstellende Ergebnisse lassen sich auch erzielen, wenn das Verfahren nach dieser Erfindung mit zwei oder mehr verschiedenartig zusammengesetzten Katalysatoren abläuft, da dann die Reaktion bei Reaktionstemperaturen ablaufen kann, die dem Verhalten der einzelnen Katalysatoren besser angepaßt sind.

Es hat sich gezeigt, daß das Verfahren nach der Erfindung auch für stufenweise Dampfphasenoxidationen geeignet ist, z. B. für eine vorausgehende Oxidation von Propylen zu Acrolein und eine nachfolgende Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure, wobei die Reaktionstemperatur in jeder der Reaktionszonen um 50 bis 100°C auseinanderliegen kann.

#### Beispiel 1

o-Xylol wurde katalytisch durch Luft in der Dampfphase in Phthalsäureanhydrid oxidiert, und zwar in einem vertikalen Röhrensystemreaktor nach Abb. 1, in dem 24 Stahlröhren von 4 m Länge, 25,0 mm lichte Durchmesser und 29,0 mm Außendurchmesser montiert sind; eine Abschirmplatte ist in halber Höhe des Reaktors montiert, und der Abstand zwischen den durch die Abschirmplatte geführten Reaktionsröhren und der Abschirmplatte wurde auf etwa 0,6 mm eingestellt. Der bei dieser Oxidationsreaktion verwendete Katalysator wurde in Übereinstimmung mit der Beschreibung des Beispiels 1 im US-Patent 39 26 846 hergestellt und hatte folgende Zusammensetzung:  $V_2O_5 : TiO_2 = 2,1 : 97,9$  auf Gewichtsbasis bzw. auf der Basis des Gesamtgewichts von  $V_2O_5$  und  $TiO_2$ : 0,49 Gewichtsprozent von  $P_2O_5$ , 0,146 Gewichtsprozent von  $K_2O$  und 0,25 Gewichtsprozent von  $Nb_2O_5$ . Die Porosität des Katalysators wurde durch ein Quecksilberporosimeter gemessen, und das Porenvolumen der Porendurchmesser von 0, 10–0,45 Mikron betrug 86% des gesamten Porenvolumens mit Durchmessern unter 10 Mikron.

Der auf diese Weise hergestellte Katalysator wurde mit 1500 cm<sup>3</sup> je Reaktionsröhre aufgegeben, so daß sich eine 3 m dicke Katalysatorschicht ergab, wovon 1 m der Gesamtschicht sich in der Temperaturzone der ersten Stufe (A) und die restlichen 2 m sich in der Temperaturzone der zweiten Stufe (B) befanden. Während der ersten Reaktionsstufe wurde die Schmelzsalztemperatur an der Mantelseite des Reaktors auf 355°C in der Temperaturzone A bzw. auf 375°C in der Temperaturzone B gehalten, die Reaktion begann bei einer Konzentration von 20 (l) Luft/o-Xylol (g) und einer Raumgeschwindigkeit (S. V.) von 4000 Stunden<sup>-1</sup>. Die Reaktion wurde ein Jahr lang fortgesetzt, wobei die Temperatur in beiden Temperaturzonen A und B gesteuert wurde, so daß sich eine optimale Ausbeute an Phthalsäureanhydrid ergab.

Die Ergebnisse zeigt die Tafel 1. Darin ist eine Ausbeute an Phthalsäureanhydrid in Gewichtsprozent, bezogen auf 100 g des eingesetzten o-Xylols, ausgedrückt. Die Gaskonzentration (G.C.) bezieht sich auf die Konzentration Luft (l)/o-Xylol (g).

Tafel 1

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C		Raumgeschwindigkeit (Stunde <sup>-1</sup> )	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phthalsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn:	355	375	4000	20	115,3
nach 3 Monaten	355	375	4000	20	115,0
nach 6 Monaten	357	375	4000	20	114,5
nach 12 Monaten	359	375	4000	20	114,1

Der Betrieb konnte also störungsfrei ohne Austausch der Katalysatorfüllung ein ganzes Jahr lang aufrechterhalten werden, wobei die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid nur geringfügig absank.

### Beispiel 2

Die Reaktion erstreckte sich über 12 Monate. Man setzte den gleichen Katalysator und den gleichen Reaktor wie für Beispiel 1 ein und erhöhte die Gaskonzentration auf 16 (l) Luft/o-Xylol (g). Die Reaktionsbedingungen sowie die Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tafel 2.

Tafel 2

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C		Raumgeschwindigkeit (Stunde <sup>-1</sup> )	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phthalsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn:	360	380	4000	16	114,5
nach 3 Monaten	363	380	4000	16	113,9
nach 6 Monaten	365	383	4000	16	113,5
nach 12 Monaten	368	389	4000	16	113,0

### Beispiel 3

Phthalsäureanhydrid wurde nach dem Verfahren des Beispiels 1 und unter Einsatz von zwei Katalysatorarten erzeugt. Die Katalysatoren wurden nach den Beschreibungen von Beispiel 1 des US-Patents 40 46 780 hergestellt. Der Katalysator für die erste Stufe wurde mit einer katalytisch aktiven Substanz folgender Zusammensetzung hergestellt:

$V_2O_5 : TiO_2 : Nb_2O_5 : P_2O_5 : K_2O : Na_2O = 2 : 98 : 0,25 : 1,02 : 0,15 : 0,1$  (Gewichtsbasis).

Die Porenverteilung des Katalysators wurde durch einen Quecksilber-Porosimeter gemessen. Das Porenvolumen der Porendurchmesser von 0,15 bis 0,45 Mikron belief sich auf 88% des gesamten Porenvolumens der Poren mit einem Durchmesser unter 10 Mikron; dies wird im weiteren als 88% Porenvolumen von 0,15—0,45 Mikron bezeichnet. Der Katalysator wurde in der ersten Stufe eingesetzt.

Dann wurde ein weiterer Katalysator für die nachfolgende Stufe mit einer katalytisch aktiven Substanz folgender Zusammensetzung hergestellt:

$V_2O_5 : TiO_2 : Nb_2O_5 : P_2O_5 : K_2O : Na_2O = 2 : 98 : 0,25 : 1,3 : 0,15 : 0,1$  (Gewichtsgrundlage);

87% des Porenvolumens betrug 0,15—0,45 Mikron.

Diese Katalysatoren wurden in die Reaktionsröhren des gleichen Reaktors wie in Beispiel 1 wie folgt eingesetzt: der Katalysator der zweiten Stufe wurde auf 1,5 m Länge in der Temperaturzone B und der Katalysator der ersten Stufe auf 1,5 m Länge in der Temperaturzone A eingesetzt. Dann lief die Reaktion ab. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse gehen aus Tafel 3 hervor.

Tafel 3

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C		Raumgeschwindigkeit (Stunde <sup>-1</sup> )	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phthalsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn	360	375	3500	16,6	117,2
nach 3 Monaten	365	375	3500	16,6	117,0
nach 6 Monaten	370	375	3500	16,6	116,9

### Beispiel 4

Maleinsäureanhydrid wurde auf Benzol im gleichen Reaktor wie nach Beispiel 1 erzeugt. Der für diese Oxidation eingesetzte Katalysator wurde nach den Beschreibungen von Beispiel 1 im US-Patent 40 36 780 hergestellt. Der entsprechende Katalysator bestand aus einer katalytisch aktiven Substanz folgender Zusammensetzung:

$V_2O_5 : MoO_3 : P_2O_5 : Na_2O = 1 : 0,40 : 0,015 : 0,06$  (Molekularverhältnis).

Dieser Katalysator wurde mit 1500 cm<sup>3</sup> je Reaktionsröhre aufgegeben, so daß sich eine Katalysatorschicht

von 3 m ergab.

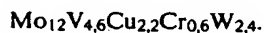
Während der ersten Reaktionsphase wurde die Temperatur in Temperaturzone A auf 345°C und in Temperaturzone B auf 370°C gehalten; die Reaktion begann bei einer Gaskonzentration von 22 (l) Luft/Benzol (g) und bei einer Raumgeschwindigkeit von 2500 Stunde<sup>-1</sup> (NTP). Die Reaktion wurde über 12 Monate fortgesetzt, wobei die Temperaturen in den Zonen A und B gesteuert wurden, so daß sich eine optimale Ausbeute an Maleinsäureanhydrid ergab. Die Ergebnisse sind in Tafel 4 aufgeführt.

Tafel 4

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C		Raum- geschwindigkeit (Stunde <sup>-1</sup> )	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phthalsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn	345	370	2500	22	94,2
nach 3 Monaten	347	370	2500	22	92,8
nach 6 Monaten	350	372	2500	22	93,0
nach 12 Monaten	355	375	2500	22	92,7

Beispiel 5

Acrylsäure wurde durch Oxidation von Propylen im gleichen Reaktor wie für Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Länge eines Reaktionsrohrs 6 m betrug. Als Katalysatoren wurden eingesetzt: ein Katalysator für die erste Stufe zur Erzeugung von Acrolein aus Propylen, hergestellt nach den Beschreibungen in Beispiel 1 des US-Patents 38 25 600, außerdem ein Katalysator für die zweite Stufe zur Oxidation des Acrolein in Acrylsäure, hergestellt nach den Beschreibungen in Beispiel 1 von US-Patent 38 33 649. Der Katalysator der ersten Stufe war ein Oxidationskatalysator, der außer Sauerstoff folgendes enthielt: Co<sub>4</sub>Fe<sub>1</sub>Bi<sub>1</sub>W<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>Si<sub>1,35</sub>K<sub>0,06</sub> im Atomverhältnis; der Katalysator der zweiten Stufe war ein auf einem Träger aufgebracht Oxidationskatalysator mit folgender Metallzusammensetzung:



Zunächst wurde der Katalysator der zweiten Stufe mit 1250 cm<sup>3</sup> je Reaktionsröhre in die Temperaturzone B aufgegeben, so daß sich eine Schichthöhe von 2,5 m bildete. Danach wurde 250 cm<sup>3</sup> kugelförmiges Alundum auf 5 mm Durchmesser zur Abkühlung des Reaktionsgases dazugefüllt, und zwar so, daß die Oberkante mit der Ebene der Abschirmplatte abschloß. Danach wurde der Katalysator der ersten Stufe darübergefüllt, so daß sich eine Schicht von 2,4 m Länge ergab. Über den Katalysator der ersten Stufe wurde ein Gasgemisch mit einer Reaktionsgaszusammensetzung von 7,0 Vol.-% Propylen, 12,6 Vol.-% Sauerstoff, 10,0 Vol.-% Dampf und der Rest in hauptsächlich Stickstoff enthaltendem Träggas geleitet, und zwar mit einer Raumgeschwindigkeit (S. V.) von 1350 Stunde<sup>-1</sup> (NTP). Die Reaktion wurde eingeleitet und die Temperatur während des Anfangsstadiums der Reaktion in der Temperaturzone A auf 320°C und in der Temperaturzone B auf 255°C gehalten. Die Reaktion wurde über 12 Monate fortgesetzt und die Temperatur in beiden Temperaturzonen, A und B, so gesteuert, daß die optimale Ausbeute an Acrylsäure erzielt wurde. Die Ergebnisse gehen aus Tafel 5 hervor.

Tafel 5

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C		Raum- geschwindigkeit im ersten Katalysator (Stunde <sup>-1</sup> )	Gaskonzentration (Molekular-%)	Ausbeute an Acrylsäure nach einem Durchgang (Molekular-%)
	A	B			
zu Beginn	320	255	1350	7	86,5
nach 3 Monaten	320	260	1350	7	86,9
nach 6 Monaten	320	266	1350	7	87,5
nach 12 Monaten	320	270	1350	7	88,0

Beispiel 6

o-Xylol wurde gemäß Beispiel 1 in einem Reaktor zu Phthalsäure oxidiert, an dessen Rohren (3) gemäß Abb. 3 ringförmige Rippen (34) befestigt waren. Die Rippen besaßen eine Breite von 12 mm, der Abstand zwischen den Rippen und der Abschirmplatte (30) betrug 2 mm und der Ringspalt zwischen den Wänden der Rohre und der Innenkante der Öffnungen (11) 4 mm. Die Ergebnisse gehen aus der folgenden Tafel 6 hervor:

Tafel 6

5	Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C		Raum- geschwindigkeit (Stunde <sup>-1</sup> )	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phthalsäureanhydrid (Gew.-%)
		A	B			
	zu Beginn	360	380	4000	16	114,3
	nach 3 Monaten	363	380	4000	16	113,5
10	nach 6 Monaten	365	380	4000	16	112,0
	nach 12 Monaten	368	380	4000	16	111,3

15 Dieses Beispiel zeigt, daß im Reaktor mit ringförmigen Rippen gemäß Fig. 3 bis 5 der Abstand zwischen den Rohrwandungen und den jeweiligen Innenkanten der Öffnungen in der Abschirmplatte verhältnismäßig groß gehalten werden kann mit dem Vorteil einer leichteren Installation der Rohre und einer verbesserten Vermeidung von Korrosionen an den Rohren.

#### Patentansprüche

- 20 1. Vorrichtung zur Durchführung von exothermen katalytischen Dampfphasenoxidationen mit einem Mantel und einem darin angeordneten Rohrbündel, wobei die Rohre mit einem Oxidationskatalysator gefüllt und mit ihren oberen und unteren Ende jeweils an eine Öffnung in Rohrböden montiert und damit verschweißt sind, und wobei die Rohre ferner durch die Öffnungen mindestens einer perforierten Trennplatte hindurchgeführt sind, die das Mantelinnere in mindestens zwei, mit Ein- und Auslaß für ein Wärmeaustauschmedium versehene Kammern unterteilt und wobei die durch die Trennplatte geführten Rohre mit der Trennplatte nicht dicht abschließen, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen der Außenfläche der Rohre (3) und der Innenkante der Öffnungen (11) in der Trennwand (10) ein Abstand von 0,2 bis 5 mm, vorzugsweise 0,3 bis 1 mm vorhanden ist.
- 30 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ringförmige Rippen (34) nahe der Trennplatte (10) an den Rohren (3) befestigt sind, wobei der Spalt zwischen der Außenfläche der Rohre (3) und der Innenkante der Öffnungen (11) von den Rippen (34) überdeckt ist.
- 35 3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ringförmigen Rippen (34) abwechselnd an beiden Seiten der Trennplatte (10) an den Rohren (3) befestigt sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ringförmigen Rippen (44) oberhalb der Trennplatte (40) schräg abwärts an den Rohren befestigt sind.
5. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammern mehrere 100 bis mehrere 1000 Rohre aufweisen.
- 40 6. Verfahren zur Durchführung katalytischer Dampfphasenoxidationen in der Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 5 unter Steuerung der Temperatur des Wärmeaustauschmediums in jeder der beiden Kammern, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den beiden Kammern ein Temperaturunterschied zwischen 0 bis 100° C, vorzugsweise zwischen 0 und 80° C, gehalten wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

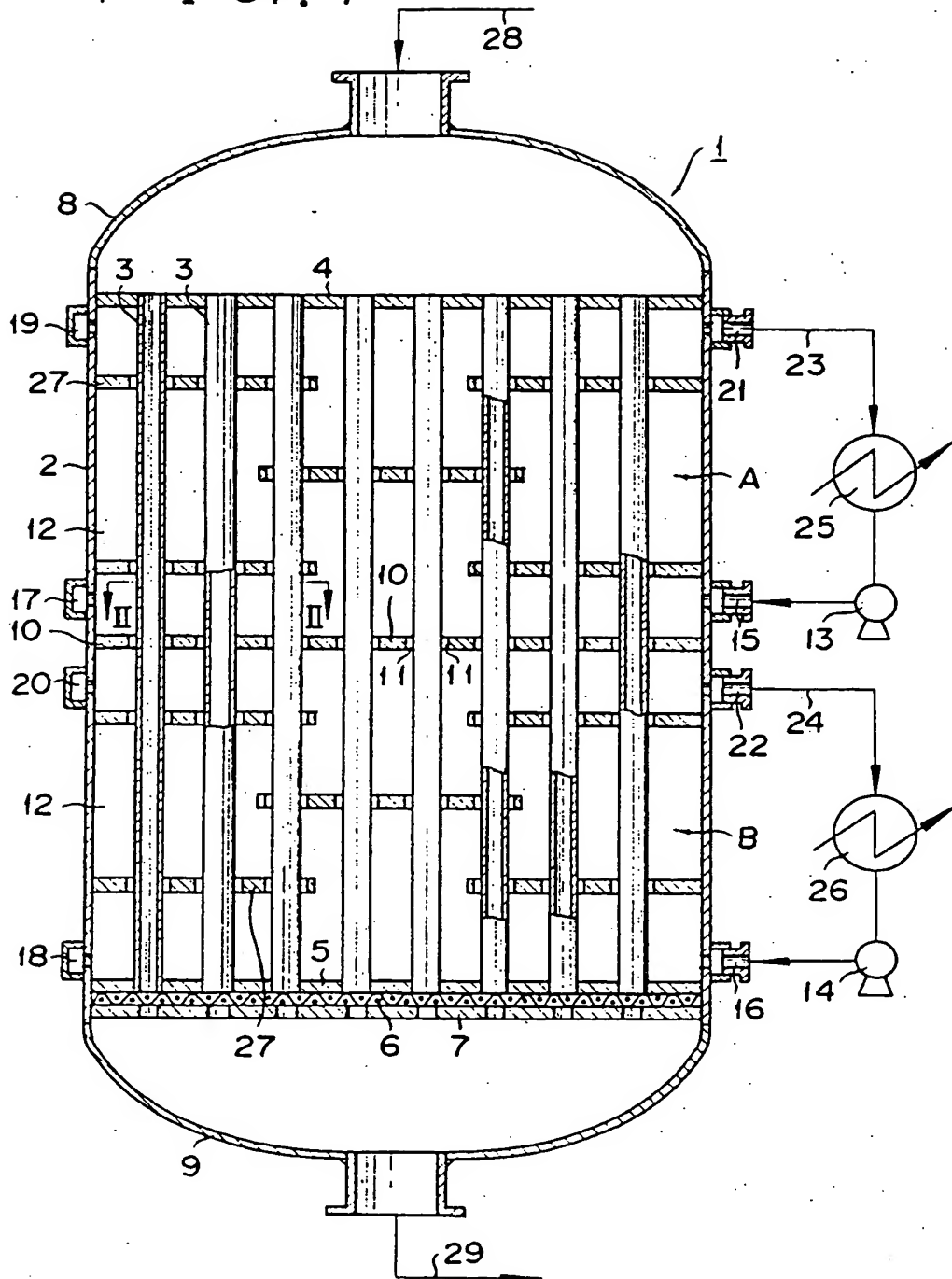


FIG. 2

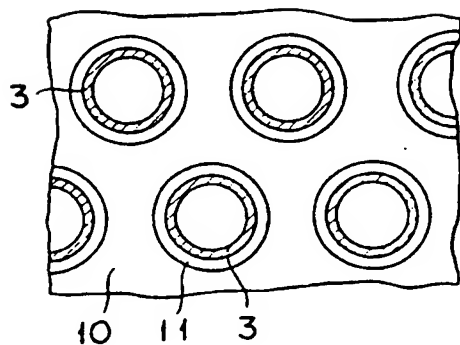


FIG. 3

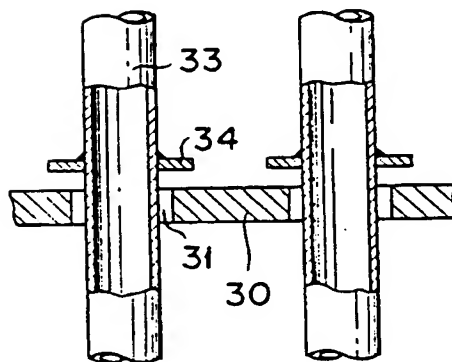


FIG. 4

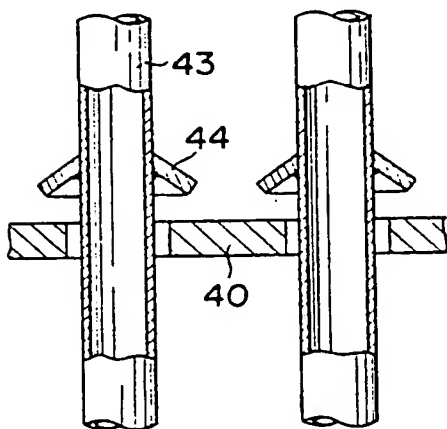


FIG. 5

